

⑤1

Int. Cl. 2:

C 08 F 220/00

⑱ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

A 61 K 7/06

A 61 K 7/11

DEUTSCHES PATENTAMT



②
DE 28 17 369 A 1

⑪

Offenlegungsschrift 28 17 369

⑲

Aktenzeichen:

P 28 17 369.5

⑳

Anmeldetag:

20. 4. 78

㉑

Offenlegungstag:

26. 10. 78

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1

21. 4. 77 Frankreich 7712048

14. 3. 78 Frankreich 7807308

⑤4

Bezeichnung:

Neue Copolymerisate, Verfahren zu deren Herstellung und diese enthaltende kosmetische Mittel

⑦1

Anmelder:

L'Oreal, S.A., Paris

⑦4

Vertreter:

Reitstötter, J., Prof. Dipl.-Ing. Dipl.-Chem. Dr.phil. Dr.techn.;
Kinzebach, W., Dipl.-Chem. Dr.phil.; Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦2

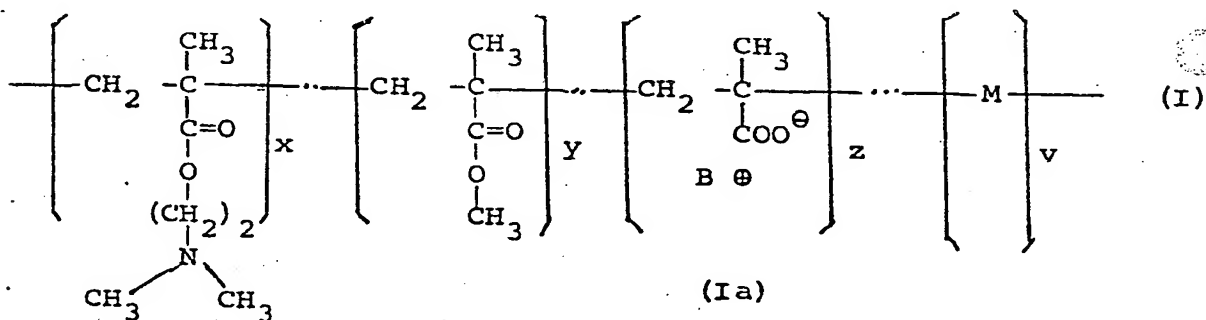
Erfinder:

Jacquet, Bernard, Antony; Mahieu, Claude, Paris;
Papantoniou, Christos, Montmorency (Frankreich)

DE 28 17 369 A 1

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Copolymerisate der allgemeinen Formel I:



worin

B für Na, K, NH_4 oder $\begin{array}{c} \text{HN} \\ / \quad \backslash \\ \text{R}_1 \quad \text{R}_2 \end{array} (\text{X})-\text{OH}$ steht,

R_1 und R_2 , die gleich oder verschieden sein können, ein Wasserstoffatom oder einen Rest $(\text{X})-\text{OH}$, bedeuten,

X für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylenrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkylenrest, der durch mindestens einen Hydroxymethylrest substituiert ist, steht,

M eine Einheit mit wenigstens einem ungesättigten Monomeren, ausgewählt unter Acrylamiden oder Methacrylamiden, die am Stickstoffatom durch einen geradkettigen

oder verzweigten Alkylrest substituiert sind, unter Monoalkyläther-äthylenglycol- oder -polyäthylenglycol-acrylaten oder -methacrylaten, und N-Vinylpyrrolidon; bedeutet;

x für 22 bis 64 Mol-%,

y für 13 bis 72 Mol-%,

z für 6 bis 23 Mol-%

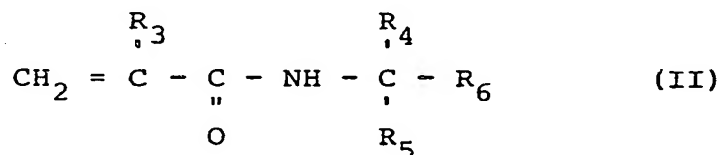
und

v für 0 bis 22 Mol-% stehen

und

x + y + z + v gleich 100 % sind.

2. Copolymerisate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Acrylamide oder Methacrylamide, die am Stickstoffatom durch einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest substituiert sind der allgemeinen Formel II:

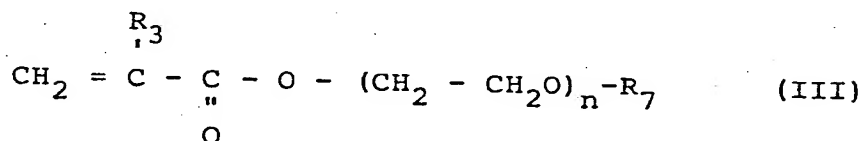


entsprechen, worin

R₆ für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 11 Kohlenstoffatomen steht, und

R₃, R₄ und R₅, die gleich oder verschieden sein können, entweder für ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest stehen.

3. Copolymerisate gemäß einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die am Stickstoffatom durch einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest substituierten Acrylamide oder Methacrylamide ausgewählt sind unter:
- N-tert.-Butyl-acrylamid, N-Octyl-acrylamid, N-Decyl-acrylamid, N-dodecyl-acrylamid, N-[(1,1-Dimethyl)-1-propyl]-acrylamid, N-[(1,1-Dimethyl)-1-butyl]-acrylamid, N-[(1,1-Dimethyl)-1-pentyl]-acrylamid sowie den entsprechenden Methacrylamiden.
4. Copolymerisate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Monoalkyläther-äthylenglycol- oder -polyäthylenglycol-acrylate oder -methacrylate der allgemeinen Formel III entsprechen:



worin:

R_3 für ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest steht,

R_7 einen Methyl- oder Äthylrest darstellt
und

n eine ganze Zahl von 1 bis 12 bedeutet.

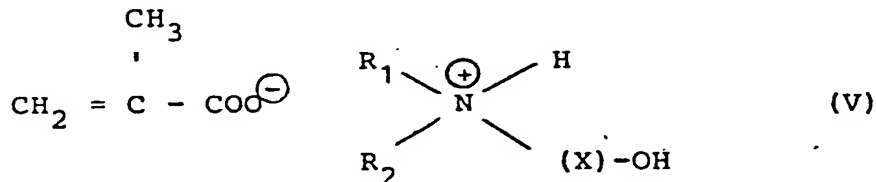
5. Copolymerisate gemäß den Ansprüchen 1 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Monoalkyläther-äthylenglycol- oder -polyäthylenglycol-acrylate oder -methacrylate ausgewählt sind unter Monomethyl- oder -äthyläther-äthylenglycol- oder -diäthylenglycol-acrylaten und -methacrylaten

und ω -Methyl- oder Äthyl-polyäthylenglycol-acrylaten und -methacrylaten.

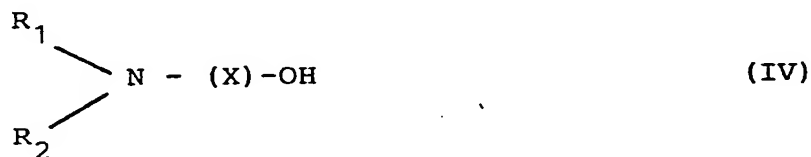
6. Copolymerisate gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Molekulargewicht zwischen 10 000 und 1 500 000, bevorzugt zwischen 15 000 und 200 000 haben.

7. Verfahren zur Herstellung der Copolymerisate gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es folgende Stufen umfaßt:

(1) Herstellung eines Ammoniummethacrylats der Formel V:



worin R_1 , R_2 und X die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen, indem man die Methacrylsäure mit einem Amino-alkohol der Formel IV:



in ein Salz überführt und

(2) das Ammoniummethacrylat mit 2-(N,N-Dimethylamino)-äthylmethacrylat, Methylmethacrylat und gegebenenfalls mit mindestens einem anderen Monomeren entsprechend dem Rest M wie in Anspruch 1 definiert, copolymerisiert, wobei die Copoly-

merisation in Lösung, in Masse, in Suspension oder in Emulsion in Gegenwart eines Polymerisationsinitiators erfolgt.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Amino-alkohol der Formel IV ausgewählt ist unter: Monoäthanolamin, Diäthanolamin, Triäthanolamin, Isopropanolamin, Diisopropanolamin, Tri-[(2-hydroxy)-1-propyl]-amin, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol und 2-Amino-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol.
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Überführung in ein Salz in einem organischen Lösungsmittel bei einer Temperatur zwischen 0 und 20 °C durchgeführt wird.
10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Lösungsmittel Äthyläther oder Alkohol ist.
11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymerisation in dem zur Überführung in ein Salz verwendeten Lösungsmittel durchgeführt wird, ohne daß das Ammoniummethacrylat zuvor isoliert wird.
12. Verfahren zur Herstellung der Copolymerisate gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es folgende Stufen umfaßt:

(1) Copolymerisation in Lösung, in Masse, in Suspension oder in Emulsion, in Gegenwart eines Polymerisationsinitiators einer Mischung von

(i) 2-(N,N-Dimethylamino)-äthyl-methacrylat,

(ii) Methylmethacrylat,

(iii) Methacrylsäure
und

(iv) gegebenenfalls mindestens einem anderen Monomeren entsprechend dem Rest M, wie in Anspruch 1 definiert,

und

(2) Neutralisation der Carbonsäurefunktionen des erhaltenen Copolymerisats mit Hilfe einer anorganischen oder organischen Base.

13. Verfahren gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganische oder organische Base ausgewählt ist unter Natronlauge, Kaliumhydroxyd, Ammoniak, Mono-äthanolamin, Diäthanolamin, Triäthanolamin, Isopropanolamin, Diisopropanolamin, Tri-[(2-hydroxy)-1-propyl]-amin, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol und 2-Amino-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol.

14. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in einem Lösungsmittel, ausgewählt unter Cyclohexan, Methyläthylketon, Heptan und Äthylacetat durchgeführt wird.

15. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymerisationsreaktion bei einer Temperatur zwischen etwa 55 und 85 °C während 6 bis 24 Stunden durchgeführt wird.
16. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Initiator in einer Menge zwischen 0,1 und 6 %, bezogen auf das Gesamtgewicht der umzusetzenden Monomeren, verwendet wird.
17. Kosmetisches Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß es in einem geeigneten kosmetischen Träger 0,5 bis 10 Gew.-% mindestens eines Copolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 oder mindestens eines Copolymeren, das gemäß den Ansprüchen 7 bis 16 erhalten wurde, enthält.
18. Mittel gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß es in Form einer wässrigen Lösung oder einer wässrig-alkoholischen Lösung, welche 20 bis 70 % Alkohol enthält, vorliegt, wobei die Konzentration an Copolymerisat zwischen 1 und 3 Gew.-% beträgt.
19. Mittel gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß es in Form einer Lösung in einem Alkohol in Mischung mit einem Treibmittel vorliegt und in einer Aerosolbombe konditioniert ist, wobei die Konzentration an Copolymerisat zwischen 0,5 und 10 Gew.-% beträgt.

20. Mittel gemäß Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkohol Äthanol oder Isopropanol ist.
21. Mittel gemäß einem der Ansprüche 19 und 20, dadurch gekennzeichnet, daß es ein drittes Lösungsmittel in einer Menge zwischen 3 und 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, enthält.
22. Mittel gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß es auch ein weiteres Polymerisat mit anionischem oder kationischem Charakter in einer Konzentration zwischen 0,01 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,02 und 5 % enthält.
23. Mittel gemäß einem der Ansprüche 17 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß es außerdem kosmetische Adjuvantien, wie Weichmacher, Glanz verleihende Mittel, Parfums, Farbstoffe, restrukturierende Mittel und anionische, kationische oder nicht-ionische grenzflächenaktive Mittel enthält.

PATENTANWÄLTE
PROF. DR. DR. J. REITSTÖTTER
DR.-ING. WOLFRAM BÜNTE
DR. WERNER KINZEBACH

2817369

BAUERSTRASSE 22, D-8000 MÜNCHEN 40 · FERNRUF (089) 37 65 83 · TELEX 5215208 ISAR D
POSTANSCHRIFT: POSTFACH 780, D-8000 MÜNCHEN 43

9.

München, den 20. April 1978
M/19 090

L ' O R E A L
14, rue Royale,
F-75008 Paris, Frankreich

Neue Copolymerisate, Verfahren zu deren Herstellung und diese
enthaltende kosmetische Mittel

809843/0946

Die Erfindung betrifft neue Copolymerisate, Verfahren zu deren Herstellung und kosmetische Mittel, insbesondere Lacke und Wasserwell-Lotionen, die diese enthalten.

In den letzten Jahren wurden zahlreiche synthetische Polymerisate zur Verwendung in Haarmitteln, insbesondere in Lacken und Wasserwell-Lotionen vorgeschlagen.

Die früher verwendeten Polymerisate befriedigten die Kundinnen tatsächlich nicht vollständig, da sie einige Nachteile aufwiesen, die ihre ständige Anwendung begrenzten.

Insbesondere konnte man je nach den verwendeten Copolymerisaten entweder eine starke Hygroskopizität feststellen, was das Haar klebrig und unansehnlich wirken ließ, oder eine erhöhte Sprödigkeit der Copolymerisate bewirkte die Bildung von Schuppen.

Die in letzter Zeit vorgeschlagenen neuen Polymerisate helfen diesen Nachteilen teilweise ab, rufen aber andere Probleme hervor, wenn man gleichzeitig ausgezeichnete Lacke oder Wasserwell-Lotionen formulieren will, da sie in bestimmten polaren Lösungsmitteln nicht löslich sind.

Unter diesen Polymerisaten wurde insbesondere die Anwendung von Polymerisaten vorgeschlagen, welche quaternisierte tertiäre Aminfunktionen aufweisen, wie sie insbesondere in der französischen Patentschrift 72.32244 beschrieben sind, die sich aus der Copolymerisation von Methylmethacrylat, quaternisiertem Dimethylaminoäthyl-methacrylat und Octadecyl-methacrylat ergeben.

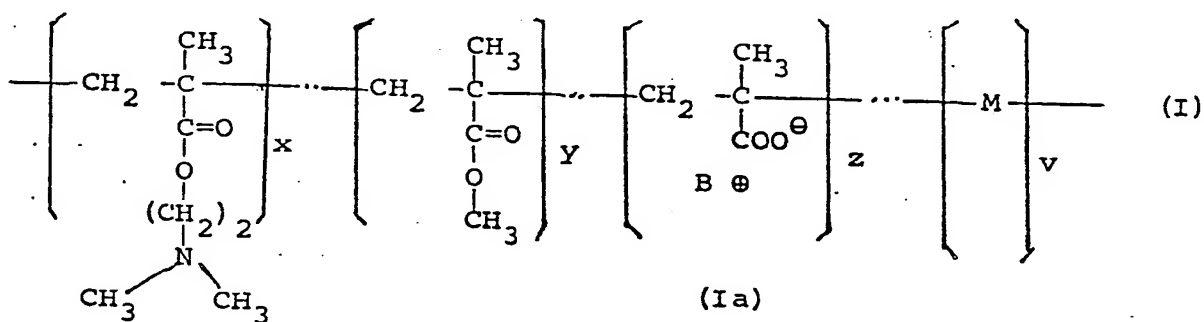
Polymerisate dieses Typs haben eine gute Affinität für das Haar gezeigt, es fehlen ihnen jedoch der Glanz und die guten mechanischen Eigenschaften. Andererseits sind sie mit bestimmten in Lacken verwendeten Treibmitteln nicht gut verträglich.

Um diese Nachteile zu beheben und die Kundinnen zufriedenzustellen, hat die Anmelderin neue Copolymerisate entwickelt, von denen wenigstens drei der entsprechenden Einheiten eine Methacrylstruktur haben.

Es wurde nun gefunden, daß diese Copolymerisate sowohl den Forderungen der Kundschaft als auch denen der Kosmetologen entsprachen, welche neue kosmetische Mittel, insbesondere Lacke und Wasserwell-Lotionen herzustellen hatten.

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate weisen eine ausgezeichnete Löslichkeit in Äthanol und wässrig-äthanolischen Mischungen auf und sind darüber hinaus mit den in der Aerosolindustrie verwendeten Treibmitteln gut verträglich.

Die Erfindung betrifft neue Copolymerisate, bei denen wenigstens drei der Monomereinheiten Methacrylsäurestruktur haben, und die der allgemeinen Formel I entsprechen:



worin

B für Na, K, NH₄ oder $\text{HN} \begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{array} \text{-(X)-OH}$ steht,

R₁ und R₂, die gleich oder verschieden sein können, ein Wasserstoffatom oder einen Rest -(X)-OH bedeuten,

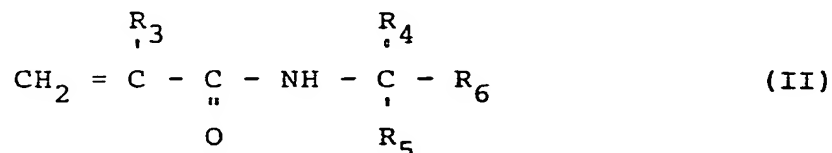
X für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylenrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkylenrest, der durch mindestens einen Hydroxymethylrest substituiert ist, steht,

M eine Einheit mit mindestens einem ungesättigten Monomeren, ausgewählt unter Acrylamiden oder Methacrylamiden, die am Stickstoffatom durch einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest substituiert sind, oder Monoalkyläther-äthylenglycol- oder Polyäthylenglycol-acrylaten oder -methacrylaten, und N-Vinylpyrrolidon, bedeutet;

x für 22 bis 64 Mol-%,
y für 13 bis 72 Mol-%,
z für 6 bis 23 Mol-%,
v für 0 bis 22 Mol-% stehen und

x + y + z + v gleich 100 % sind.

Die erfindungsgemäßen Acrylamide oder Methacrylamide, die am Stickstoffatom durch einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest substituiert sind, entsprechen der allgemeinen Formel II:



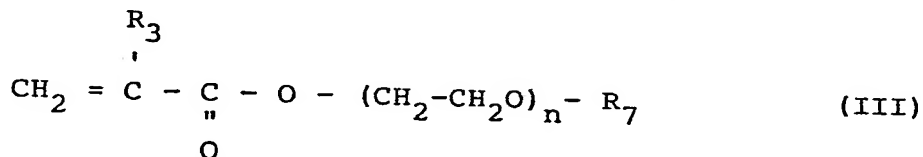
worin

R_6 für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 11 Kohlenstoffatomen steht, und

R_3 , R_4 und R_5 , die gleich oder verschieden sein können, entweder ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest bedeuten.

Zu den oben genannten Verbindungen der Formel II gehören insbesondere: N-tert.-Butylacrylamid, N-Octyl-acrylamid, N-Decylacrylamid, N-Dodecyl-acrylamid, N-[(1,1-Dimethyl)-1-propyl]-acrylamid, N-[(1,1-Dimethyl)-1-butyl]-acrylamid, N-[(1,1-Dimethyl)-1-pentyl]-acrylamid, sowie die entsprechenden Methacrylamide.

Die erfindungsgemäßen Monoalkyläther-äthylenglycol- oder -polyäthylenglycol-acrylate und -methacrylate entsprechen der allgemeinen Formel III:



worin

R_3 die oben angegebenen Bedeutungen besitzt,
 R_7 für einen Methyl- oder Äthylrest steht, und
 n eine ganze Zahl zwischen 1 und 12 bedeutet.

Zu den obigen Verbindungen der Formel III gehören insbesondere die Monomethyl- oder Äthyläther-äthylenglycol- oder -diäthylenglycol-acrylate und -methacrylate und die Acrylate und Methacrylate von ω -Methyl- oder Äthylpoly-äthylenglycol, und zu den letzteren insbesondere das Acrylat der Formel III, worin der Rest R_7 einen Methylrest bedeutet und n gleich 12 ist. Dieses Acrylat wird von Union Carbide unter der Handelsbezeichnung Acrylat von Carbowax-550 vertrieben.

Zu den anorganischen oder organischen Basen, die zu den Einheiten der Formel Ia der Copolymerisate der allgemeinen Formel I führen können, gehören insbesondere Natronlauge, Kaliumhydroxyd, Ammoniak, und die folgenden Aminoalkohole: Monoäthanolamin, Diäthanolamin, Triäthanolamin, Isopropanolamin, Diisopropanolamin, Tri-[(2-Hydroxy)-1-propyl]-amin, das unter der Handelsbezeichnung "tri-isopropanolamine" von der Firma UGINE-KUHLMAN vertrieben wird, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol und 2-Amino-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol.

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate haben im allgemeinen ein Molekulargewicht, das zwischen 10 000 und 1 500 000 liegen kann, insbesondere zwischen 15 000 und 200 000.

Die Erfindung betrifft auch das Verfahren zur Herstellung der neuen Copolymerisate.

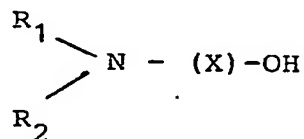
Gemäß einer ersten Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen Copolymerisate hergestellt, indem man in einer ersten Stufe eine Mischung von

- (i) 2-(N,N-Dimethylamino)-äthyl-methacrylat,
- (ii) Methylmethacrylat,
- (iii) Methacrylsäure und
- (iv) gegebenenfalls mindestens ein weiteres Monomeres entsprechend dem Rest M

copolymerisiert und anschließend die freien Carbonsäurefunktionen des Copolymerisats mit einer anorganischen oder organischen Base, ausgewählt unter den oben aufgeführten Basen, neutralisiert. Dieses Verfahren ist besonders geeignet, wenn es sich um eine anorganische Base, wie Natronlauge, Kaliumhydroxyd oder Ammoniak handelt.

Gemäß einer anderen Ausführungsform können die erfindungs-
gemäßen Copolymerisate hergestellt werden, indem man
eine Mischung von

- (i) 2-(N,N-Dimethylamino)-äthyl-methacrylat,
- (ii) Methylmethacrylat,
- (iii) Methacrylsäure, die in ein Salz überführt ist mit
Hilfe eines Aminoalkohols der allgemeinen Formel IV:

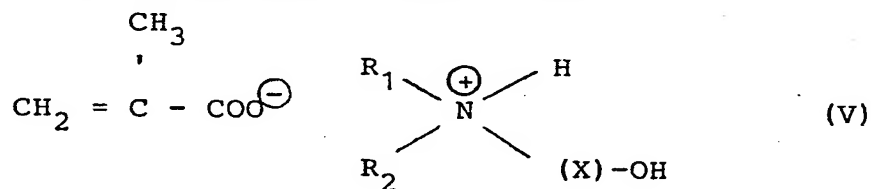


worin R_1 , R_2 und X die oben angegebenen Bedeutungen
besitzen,
und

- (iv) gegebenenfalls wenigstens ein weiteres Monomeres
entsprechend dem Rest M,

copolymerisiert.

Gemäß diesem Verfahren stellt man zuerst ein Ammonium-
methacrylat der allgemeinen Formel V her:



worin R_1 , R_2 und X die oben angegebenen Bedeutungen besitzen,
indem man die Methacrylsäure durch einen dem gewünschten
Salz entsprechenden Aminoalkohol der allgemeinen Formel IV
in ein Salz überführt.

Diese Umsetzung erfolgt bevorzugt in einem organischen Lösungsmittel, wie beispielsweise Äthyläther oder Alkohol bei einer Temperatur von etwa 0 bis 20 °C.

Nachdem man das Ammoniumsalz erhalten hat, wird dies in Gegenwart der anderen Monomeren copolymerisiert.

Zu den verschiedenen Ammoniummethacrylaten der allgemeinen Formel (V) gehören insbesondere:

(1-Hydroxy-2-methyl)-2-propyl-ammonium-methacrylat,
(1,3-Dihydroxy-2-methyl)-2-propyl-ammonium-methacrylat,
und
Tri-[(2-Hydroxy)-1-propyl]-ammonium-methacrylat.

Dieses Copolymerisationsverfahren, bei dem die Methacrylsäure in der in ein Salz überführten Form eingeführt wird, ist besonders vorteilhaft, wenn man ein Copolymerisat erhalten will, das keine freie Carbonsäurefunktion mehr enthält.

Bei dem anderen oben beschriebenen Polymerisationsverfahren kann man nicht sicher sein, daß nach der Copolymerisation eine völlige Neutralisierung der Carbonsäurefunktionen stattgefunden hat, und so kann das Copolymerisat gegebenenfalls einen Eigengeruch aufweisen, der von der Verwendung der Methacrylsäure als Ausgangsmonomerem herrührt.

Abgesehen vom Geruchsproblem sind jedoch zwischen den Eigenschaften der Polymerisate keine merklichen Unterschiede festzustellen, ob sie nun mittels des einen oder des anderen Verfahrens hergestellt werden.

Unabhängig davon, welches Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymerisate verwendet wird, erfolgt die Copolymerisation selbst nach den klassischen Methoden, entweder in Lösung in einem Lösungsmittel, oder in Masse oder auch in Suspension in einer inerten Flüssigkeit oder in Emulsion.

Ein anderes Verfahren, nämlich Polymerisation durch Ausfällung, besteht darin, daß man ein Lösungsmittel verwendet, in dem die Monomeren löslich sind, aber aus dem die Polymerisate ausfallen. Bei diesem Verfahren isoliert man das Polymerisat durch Abfiltrieren. Zu den Lösungsmitteln, die für diese Polymerisationsart geeignet sind, gehören Cyclohexan, Methyläthylketon, Heptan, Äthylacetat, etc. Die verwendeten Copolymerisationsinitiatoren sind im allgemeinen freie Reste, wie Azo-bis-isobutyronitril, Perester oder Oxydations-Reduktions-Systeme.

Zu den Perestern gehören insbesondere tert.-Butyl-2-äthylperhexanoat und tert.-Butyl-perpivalat.

Zu den Oxydations-Reduktions-Systemen gehören insbesondere die Paare Wasserstoffperoxyd-Eisen-II-chlorid, Ammoniumpersulfat-Eisen-II-chlorid, etc.

Die Menge an Initiator beträgt im allgemeinen zwischen 0,1 und 6 %, bezogen auf das Gesamtgewicht der zu copolymerisierenden Monomeren.

In ganz bestimmten Fällen kann die Copolymerisation durch Irradiation durchgeführt oder einfach aktiviert werden.

Die Copolymerisationsreaktion erfolgt im allgemeinen durch Erhitzen unter Stickstoffatmosphäre und Rühren bei einer Temperatur im Bereich von 55 bis 85 °C.

Die Erhitzungszeit liegt vorzugsweise zwischen 6 und 24 Stunden.

Verwendet man das erfindungsgemäße Verfahren, bei dem man zuerst ein Ammoniummethacrylat der allgemeinen Formel V herstellt, so muß dieses nicht isoliert werden, sondern kann sofort mit den anderen Monomeren in dem zu seiner Herstellung verwendeten Reaktionsmedium copolymerisiert werden.

Im letzteren Fall verwendet man als Lösungsmittel vorzugsweise einen Alkohol und insbesondere Äthanol.

Die Erfindung betrifft auch kosmetische Mittel, welche 0,5 bis 10 Gew.-% mindestens eines Copolymerisats der allgemeinen Formel I enthalten und in Form eines Lacks oder einer Wasserwell-Lotion, oder auch als Shampoo, Färbemittel, oder einer pflegenden Lotion, die vor oder nach dem Shampoonieren oder Färben aufgetragen wird, vorliegen.

Die erfindungsgemäßen Wasserwell-Lotionen liegen als wässrige oder wässrig-alkoholische Lösungen vor, welche 20 bis 70 % Alkohol enthalten und deren Gehalt an Copolymerisat zwischen 1 und 3 Gew.-% liegt.

Die zur Herstellung derartiger Wasserwell-Lotionen im allgemeinen verwendeten Alkohole sind vorzugsweise niedrigaliphatische Alkohole mit niedrigem Molekulargewicht, wie Äthanol oder Isopropanol.

Diese Wasserwell-Lotionen können außerdem verschiedene Adjuvantien, wie beispielsweise Weichmacher, Parfums, Farbstoffe, etc. enthalten.

Die erfindungsgemäßen Haarlacke erhält man, indem man mindestens eines der oben beschriebenen Copolymerisate in einem Alkohol wie oben angegeben löst, diese Lösung in eine Aerosolbombe füllt und mit einem Treibmittel mischt.

Bei dieser Ausführungsform liegt das Copolymerisat im allgemeinen in einer Menge zwischen 0,5 und 10 Gew.-% vor.

Diese Lacke können auch ein drittes Lösungsmittel enthalten, das in einer Menge zwischen 3 und 35 Gew.-% vorliegt.

Der Alkohol, der entweder Äthanol oder Isopropanol sein kann, liegt im allgemeinen in einer Menge zwischen 5 und 80 % und vorzugsweise zwischen 6 und 69,5 Gew.-% vor.

Zu den dritten Lösungsmitteln, welche in den Lacken verwendet werden können, gehören insbesondere Methylenchlorid, Trichloräthan, Äthylchlorid, Aceton, Äthylacetat und Dichlor-di fluoräthan.

Als Treibmittel kann man die fluorchlorierten Kohlenwasserstoffe entweder allein oder in Mischung verwenden, wie sie unter den Handelsbezeichnungen "Freon" insbesondere "Freon 11, 12, 22 und 142b" bekannt sind. Man kann als Treibmittel auch Kohlensäureanhydrid oder Distickstoffoxyd, oder Kohlenwasserstoffe wie Propan, Butan und Isobutan, etc. verwenden, wobei diese Treibmittel entweder allein, oder in Mischung untereinander oder in Mischung mit einem oder mehreren "Freons", wie oben aufgeführt, angewandt werden können. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform verwendet man die "Freons" in Kombination mit Kohlensäureanhydrid oder Distickstoffoxyd.

Gemäß einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform können die Copolymerisate der allgemeinen Formel I in den erfindungsgemäßen Mitteln auch zusammen mit anderen Polymerisaten mit anionischem oder kationischem Charakter verwendet werden, wobei die Mittel dann in Form von Cremes, Gels, Emulsionen, etc. vorliegen.

Bei dieser Ausführungsform ist das anionische oder kationische Polymere in dem Mittel in einer Konzentration zwischen 0,01 und 10 % und vorzugsweise zwischen 0,02 und 5 % enthalten.

Die erfindungsgemäßen Mittel können auch andere üblicherweise in der Kosmetik verwendete Bestandteile, wie Weichmacher, Glanz verleihende Mittel, Parfums, Farbstoffe, restrukturierende Mittel und anionische, kationische oder nicht-ionische grenzflächenaktive Mittel enthalten.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der obigen Mittel zum Legen von Wasserwellen. Demgemäß trägt man auf die Haare mindestens eine Wasserwell-Lotion, wie oben beschrieben auf, rollt das Haar dann auf Wasserwellwickler (Durchmesser: 15 bis 30 mm) und trocknet es (Temperatur im Bereich von 25 bis 55 °C).

Die Menge des aufzutragenden Mittels ist abhängig vom Haarvolumen, liegt jedoch allgemein in der Größenordnung von 10 bis 100 cm³, vorzugsweise jedoch von 20 bis 50 cm³.

Die nachstehenden Beispiele sollen, ohne einschränkend zu wirken, die Herstellung einiger erfindungsgemäßer Copolymerisate beschreiben sowie einige kosmetische Mittel, welche auf der Grundlage dieser Copolymerisate hergestellt sind.

HerstellungsbeispieleB e i s p i e l I

- a) Herstellung von (1-Hydroxy-2-methyl)-2-propyl-ammonium-methacrylat.

In einen 250 ml Kolben, der mit Kühler und mechanischer Rührvorrichtung versehen ist, gibt man 50 g Äthyläther und 10 g (0,112 Mol) 2-Amino-2-methyl-1-propanol. Man kühlt die Lösung in einem Eisbad auf 0 °C und gibt unter heftigem Rühren die stöchiometrische Menge Methacrylsäure (9,65 g) zu, um den Aminoalkohol völlig zu neutralisieren. Das (1-Hydroxy-2-methyl)-2-propyl-ammonium-methacrylat fällt in Form eines weißen Pulvers aus, das abfiltriert und bei verringertem Druck bei 20 °C getrocknet wird.

Die Ausbeute beträgt 100 %.

Nach dem oben beschriebenen Verfahren stellt man auch aus 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol das (1,3-Dihydroxy-2-methyl)-2-propyl-ammonium-methacrylat und aus "tri-isopropanolamine" das Tri-[(2-hydroxy)-1-propyl]-ammonium-methacrylat her.

- b) Herstellung des Copolymerisats von 2-(N,N-Dimethylamino)-äthyl-methacrylat (38 %)/Methylmethacrylat (48 %)/(1-Hydroxy-2-methyl)-2-propyl-ammonium-methacrylat (14 Mol%).

In ein 1 Liter Reaktionsgefäß, das mit Kühler, mechanischem Rührer und Stickstoffeinlaß versehen ist, gibt man

60 g absolutes Äthanol, 36,2 g (0,362 Mol) Methylmethacrylat, 45,3 g (0,288 Mol) 2-(N,N-Dimethylamino)-äthylmethacrylat, 18,5 g (0,106 Mol) (1-Hydroxy-2-methyl)-2-propyl-ammonium-methacrylat und 1 g Azo-bis-isobutyronitril in Lösung in 100 g absolutem Äthanol. Dann erhitzt man die Reaktionsmischung unter Rühren 8 Stunden auf 75 °C. Das in quantitativer Ausbeute erhaltene Polymerisat ist in absolutem Äthanol löslich.

Die Viskosität beträgt 1,96 cP (in 5 %-iger Lösung in DMF bei 34,6 °C).

B e i s p i e l II

Herstellung des Copolymerisats von 2-(N,N-Dimethylamino)-äthylmethacrylat (48 %) / Methylmethacrylat (41 %) / (1-Hydroxy-2-methyl)-2-propyl-ammonium-methacrylat (11 Mol-%).

Nach dem oben beschriebenen Verfahren gemäß Beispiel I b) copolymerisiert man auch 30 g (0,3 Mol) Methylmethacrylat, 55 g (0,35 Mol) 2-(N,N-Dimethylamino)-äthylmethacrylat und 15 g (0,086 Mol) (1-Hydroxy-2-methyl)-2-propyl-ammonium-methacrylat.

Das erhaltene Polymerisat hat eine Viskosität von 1,90 cP (in 5 %-iger Lösung in DMF bei 34,6 °C).

B e i s p i e l III

Herstellung des Copolymerisats von 2-(N,N-Dimethylamino)-äthylmethacrylat (56 %) / Methylmethacrylat (29 %) / (1-Hydroxy-2-methyl)-2-propyl-ammonium-methacrylat (15 Mol%).

Dieses Polymerisat erhält man ebenfalls nach dem in Beispiel I b) beschriebenen Verfahren, indem man 20 g (0,2 Mol) Methylmethacrylat, 62 g (0,395 Mol) 2-(N,N-Dimethylamino)-äthylmethacrylat und 18 g (0,103 Mol) (1-Hydroxy-2-methyl)-2-propyl-ammonium-methacrylat copolymerisiert.

Das erhaltene Copolymerisat hat eine Viskosität von 2,00 cP (in 5 %-iger Lösung in DMF bei 34,6 °C).

Beispiel IV

Herstellung des Copolymerisats von 2-(N,N-Dimethylamino)-äthylmethacrylat (31,5 %) / Methylmethacrylat (41 %) / (1-Hydroxy-2-methyl)-2-propyl-ammonium-methacrylat (17 %) / N-tert.-Butylacrylamid (10,5 Mol-%).

In einen 1-Liter-Kolben, der mit Kühler, mechanischer Rührvorrichtung und Stickstoffeinlaß versehen ist, gibt man 37 g 2-(N,N-Dimethylamino)-äthylmethacrylat, 30,5 g Methylmethacrylat, 22,5 g (1-Hydroxy-2-methyl)-2-propyl-ammonium-methacrylat, 10 g N-tert.-Butylacrylamid und 0,4 g Azo-bis-isobutyronitril in Lösung in 125 g absolutem Äthanol. Dann erhitzt man die Reaktionsmischung etwa 8 Stunden auf 78 °C.

Das erhaltene Polymerisat ist in absolutem Äthanol löslich. Die Viskosität beträgt 2,35 cP (in 5 %-iger Lösung in DMF bei 34,6 °C).

B e i s p i e l V

Herstellung des Copolymerisats von 2-(N,N-Dimethylamino)-äthyl-methacrylat (30 %) / Methylmethacrylat (35 %) / (1-Hydroxy-2-methyl)-2-propyl-ammonium-methacrylat (14 %) / N-Vinylpyrrolidon (21 Mol-%).

Wie oben in Beispiel IV beschrieben polymerisiert man auch 27 g Methylmethacrylat, 36,5 g 2-(N,N-Dimethylamino)-äthyl-methacrylat, 18,5 g (1-Hydroxy-2-methyl)-2-propyl-ammonium-methacrylat und 18 g N-Vinylpyrrolidon in Gegenwart von 1 g Azo-bis-isobutyronitril in 100 g absolutem Äthanol.

Das erhaltene Polymerisat hat eine Viskosität von 2,07 cP (in 5 %-iger Lösung in DMF bei 34,6 °C).

B e i s p i e l VI

Dieses Beispiel betrifft das Herstellungsverfahren, bei dem man in einer ersten Stufe das Copolymerisat in Form der freien Säure herstellt und in einer zweiten Stufe die Carbonsäurefunktionen durch anorganische oder organische Basen neutralisiert.

- a) Herstellung des Copolymerisats von 2-(N,N-Dimethylamino)-äthyl-methacrylat (38,6 %) / Methylmethacrylat (42,5 %) / Methacrylsäure (14,1 %) / N-tert.-Butyl-acrylamid (4,8 Mol-%).

In einen 1-Liter-Kolben, der mit Kühler, mechanischer Rührvorrichtung und Stickstoffeinlaß versehen ist, gibt man 50 g 2-(N,N-Dimethylamino)-äthyl-methacrylat, 35 g

Methylmethacrylat, 10 g Methacrylsäure, 5 g N-tert.-Butylacrylamid und 1 g Azo-bis-isobutyronitril in Lösung in 200 g absolutem Äthanol. Dann erhitzt man die Reaktionsmischung unter Rühren während 8 Stunden auf 75 °C.

Das Copolymerisat fällt in quantitativer Ausbeute an.

Die Viskosität beträgt 2,02 cP (in 5 %-iger Lösung in DMF bei 34,6 °C).

- b) Das nach dem obigen Beispiel VIa erhaltene Copolymerisat wird in Äthanol gelöst und dann mit der stöchiometrischen Menge 2-Amino-3-methyl-1-propanol neutralisiert.

Das so erhaltene Copolymerisat hat eine Viskosität von 1,78 cP (in 5 %-iger Lösung in DMF bei 34,6 °C).

Das gemäß diesem Beispiel erhaltene Copolymerisat wird direkt in äthanolischer Lösung zur Herstellung kosmetischer Mittel verwendet, welche dieses Lösungsmittel als Träger verwenden.

B e i s p i e l e VII bis XXI

Nach den oben in Beispiel VI a) und b) beschriebenen Verfahren stellt man auch die in der nachstehenden Tabelle I zusammengefaßten Copolymerisate her.

a = 2-Amino-2-methyl-1-propanol

Die Mengen an Monomeren, an Katalysator und Äthanol sind als Gewichtsmengen ausgedrückt. Die Dauer der Polymerisation beträgt 8 Stunden.

Die Viskositäten sind in 5 %-igen Lösungen in DMF bei 34,6 °C gemessen und in cP ausgedrückt.

Tabelle I

BEISPIEL	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX	XX	XXI
2-(N,N-Dimethylamino)-äthyl-methacrylat	50	: 59	: 55	: 60	: 50	: 42	: 35	: 42	: 42	: 45	: 42	: 42	: 42	: 31,5	: 40
Methylmethacrylat	40	: 33	: 35	: 30	: 25	: 33	: 40	: 36	: 34	: 25	: 39	: 34	: 42	: 44,5	: 31
Methacrylsäure	10	: 8	: 10	: 10	: 10	: 10	: 10	: 12	: 12	: 15	: 14	: 12	: 10,7	: 11	: 10
N-tert.-Butylacrylamid	:	:	:	:	: 15	: 15	: 15	: 10	: 12	: 15	: 5	: 12	:	:	:
Acrylat der Formel III worin:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
$R_3 = H, R_7 = CH_3$ und $n = 12$:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	: 5,3	: 11	:
N-Vinylpyrrolidon	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	: 19
Azo-bis-isobutyronitril (Katalysator)	1	: 1	: 1	: 1	: 0,7	: 0,6	: 1	: 0,5	: 0,4	: 0,4	: 0,4	: 0,2	: 1	: 1	: 1
Viskosität des Copolymerisats	2,38	: 2,5	: 2,25	: 2,30	: 2,27	: 2,45	: 2,70	: 2,48	: 2,63	: 4,05	: 2,38	: 3,80	: 2,42	: 2,48	: 3,00
Säurezahl	64,4	: 65,9	: 66	: 64	: 58,3	: 63,8	: 63,3	: 70,4	: 70,8	: 83,0	: 80,5	: 70,0	: 65,5	: 66,1	: 65,2
Äthanol	200	: 200	: 200	: 200	: 100	: 100	: 100	: 150	: 150	: 100	: 150	: 100	: 100	: 100	: 100
Aminoalkohol (b. z. Neutral.)	a	: a	: a	: a	: a	: a	: a	: a	: a	: a	: a	: a	: a	: a	: a
Viskosität d. neutral. Copolym.	1,78	: 1,95	: 1,85	: 2,00	: 2,15	: 2,52	: 2,65	: 2,41	: 2,51	: 3,82	: 2,44	: 3,72	: 2,45	: 2,36	: 2,85

AnwendungsbeispieleB e i s p i e l 1

Man stellt einen erfindungsgemäßen Aerosollack her, indem man folgende Bestandteile mischt:

Polymerisat, erhalten gemäß Beispiel I	6,5	g
Parfum	0,2	g
Äthanol, soviel wie erforderlich für	100	g

25 g dieser Zusammensetzung gibt man mit 45 g Trichlortrifluormethan und 30 g Dichlordifluormethan in eine Aerosolbombe.

B e i s p i e l 2

Man stellt eine erfindungsgemäße Wasserwell-Lotion her, indem man folgende Bestandteile mischt:

Polymerisat, erhalten gemäß Beispiel III	2	g
Parfum	0,1	g
Äthanol	45	g
mit Wasser auffüllen auf	100	g

B e i s p i e l 3

Man stellt eine erfindungsgemäße Wasserwell-Lotion her, indem man folgende Bestandteile mischt:

Copolymerisat, erhalten gemäß Beispiel IV	2	g
Parfum	0,1	g

Äthanol	45 g
mit Wasser auffüllen auf	100 g

Beispiel 4

Man stellt einen erfindungsgemäßen Aerosollack her, indem man folgende Bestandteile mischt:

Copolymerisat, erhalten gemäß Beispiel V	6,5 g
Parfum	0,2 g
mit Äthanol auffüllen auf	100 g

25 g dieses Mittels gibt man in eine Aerosolbombe mit 45 g Trichlortrifluormethan (Freon 11) und 30 g Dichlordifluormethan (Freon 12).

Beispiel 5

Man stellt einen erfindungsgemäßen Haarlack her, indem man folgende Bestandteile mischt:

Copolymerisat, erhalten gemäß Beispiel XVIII	2 g
Parfum	0,06 g
Äthanol	38 g
Freon 142 b	10 g
Kohlensäuredioxyd bis zu	8 bar.

Beispiel 6

Man stellt einen erfindungsgemäßen Aerosollack her, indem man folgende Bestandteile in eine Aerosolbombe abfüllt:

Copolymerisat, hergestellt gemäß Beispiel XI	2 g
Äthanol	42 g
Methylenchlorid	35 g
Treibmittel:	
Mischung aus 35 % Propan/65 % Butan soviel wie erforderlich für	3,2 kg

B e i s p i e l 7

Man stellt einen erfindungsgemäßen Aerosollack her, indem man folgende Bestandteile in eine Aerosolbombe abfüllt:

Copolymerisat, erhalten gemäß Beispiel XIV	2 g
Äthanol	42 g
Methylenchlorid	20 g
Treibmittel:	
Mischung von 35 % Propan/65% Butan, soviel wie erforderlich für	3,2 kg

B e i s p i e l 8

Man stellt einen erfindungsgemäßen Aerosollack her, indem man folgende Bestandteile in eine Aerosolbombe abfüllt:

Copolymerisat, erhalten gemäß Beispiel XVIII	2 g
Äthanol	25 g
Methylenchlorid	35 g
Treibmittel:	
Mischung von 35 % Propan/65 % Butan, soviel wie erforderlich für	3,2 kg

Beispiel 9

Man stellt einen erfindungsgemäßen Aerosollack her, indem man folgende Bestandteile mischt:

Copolymerisat gemäß Beispiel XVIII, jedoch neutralisiert mit Tri-isopropanolamin	8,8 g
Weichmacher ("Fluid 2 C-190" von Dow Corning)	0,16 g
Methylenchlorid	60 g
mit Äthanol auffüllen auf	100 g

Man füllt 25 g dieses Mittels zusammen mit 75 g einer 50/50 Mischung von Freon 11 und Freon 12 in eine Aerosolbombe.

Beispiel 10

Man stellt einen erfindungsgemäßen Aerosollack her, indem man folgende Bestandteile mischt:

Copolymerisat gemäß Beispiel XIV	7,6 g
Weichmacher (Rhodorsil 70.633 V 30 von Rhone-Poulenc)	0,2 g
mit Äthanol auffüllen auf	100 g

Man füllt 22 g dieses Mittel in eine Aerosolbombe zusammen mit 78 g einer Mischung von Freon 11/Freon 12 (61,5/38,5).

Beispiel 11

Man stellt einen erfindungsgemäßen Aerosollack her, indem man folgende Bestandteile mischt:

Copolymerisat, erhalten gemäß Beispiel XVIII	5,2 g
Weichmacher (Solulan 16 von AMERCHOL)	0,25 g
Äthanol, soviel wie erforderlich für	100 g

Man füllt 30 g dieser Mischung in eine Aerosolbombe zusammen mit 70 g einer 50/50 Mischung Freon 11/Freon 12.

Beispiel 12

Man stellt einen erfindungsgemäßen Aerosollack her, indem man folgende Bestandteile in eine Aerosolbombe füllt:

Copolymerisat, erhalten gemäß Beispiel XIV	2,5 g
Äthanol	50 g
Methylenchlorid	20 g
Treibmittel:	
Mischung von 35 % Propan / 65 % Butan	30 g

Beispiel 13

Man stellt ein erfindungsgemäßes Shampoo her, indem man folgende Bestandteile mischt:

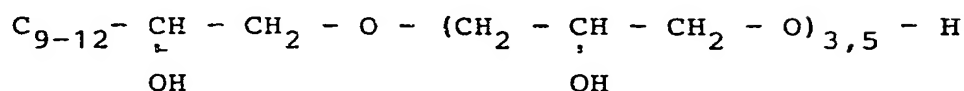
Copolymerisat gemäß Beispiel VII, mit Natronlauge neutralisiert	0,103 g
Polymerisat, hergestellt gemäß Beispiel Xb der französischen Patentanmeldung 77 06031	0,897 g
Triäthanolaminlaurylsulfat	10 g
mit Wasser auffüllen auf	100 g

Man läßt das Shampoo 15 Minuten auf das Haar einwirken und spült dann, die Haare sind glänzend und weich im Griff.

Beispiel 14

Man stellt ein erfindungsgemäßes Shampoo her, indem man folgende Bestandteile mischt:

Copolymerisat, erhalten gemäß Beispiel XV, mit Natronlauge neutralisiert	0,6 g
GANTREZ-ES 425 Harz, von General Anilin Film Corp., mit Natronlauge neutralisiert	0,4 g
Verbindung der Formel:	



10 g

Chlorwasserstoffsäure, soviel wie erforderlich für pH 7

mit Wasser auffüllen auf	100 g
--------------------------	-------

Man trägt das so erhaltene Shampoo 15 Minuten auf das Haar auf und spült dann, wonach des Haar glänzend und weich im Griff ist.

Beispiel 15

Man stellt ein erfindungsgemäßes Shampoo her, indem man folgende Bestandteile mischt:

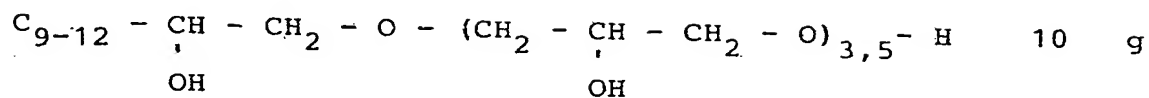
Copolymerisat, hergestellt gemäß Beispiel XV, neutralisiert mit Natronlauge	0,5 g
Methacrylsäurepolymerisat, von Allied Colloids unter der Handelsbezeichnung VERSICOL-K11 vertrieben, mit Natronlauge neutralisiert	0,3 g

M/19 090

- 33 -

2817369

Verbindung der Formel:



Chlorwasserstoffsäure, soviel wie erforderlich für pH 7,9
mit Wasser auffüllen auf 100 g

809843/0946

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)